

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

HAGINO, Taira
Eikoh Patent Office
Ark Mori Building, 28th floor
12-32, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 10 February 1999 (10.02.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P-27088	
International application No. PCT/JP97/02895	International filing date (day/month/year) 20 August 1997 (20.08.97)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address ATARASHI, Takafumi Nittetsu Mining Co., Ltd. 2-1, Aza Hakeshita Oaza Hirai Hinode-machi, Nishitama-gun Tokyo 190-01 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address ATARASHI, Takafumi Nittetsu Mining Co., Ltd. 8-1, Oaza Hirai Hinode-machi Nishitama-gun Tokyo 190-0182 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Y. KUWAHARA Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 27 March 1998 (27.03.98)	Applicant's or agent's file reference P-27088
International application No. PCT/JP97/02895	Priority date (day/month/year) 29 August 1996 (29.08.96)
International filing date (day/month/year) 20 August 1997 (20.08.97)	
Applicant ATARASHI, Takafumi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

25 February 1998 (25.02.98)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer M. Sakai</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)



<p>(51) 国際特許分類6 B22F 3/02, 3/10, C04B 35/64, H01F 1/22, H01G 4/08</p>	A1	<p>(11) 国際公開番号 WO98/08638</p> <p>(43) 国際公開日 1998年3月5日(05.03.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02895</p> <p>(22) 国際出願日 1997年8月20日(20.08.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/228713 1996年8月29日(29.08.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日鉄鉱業株式会社(NITETSU MINING CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(71) 出願人 ; および</p> <p>(72) 発明者 中塚勝人(NAKATSUKA, Katsuto)(JP/JP) 〒982-02 宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5-1403号 Miyagi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 新子貴史(ATARASHI, Takafumi)(JP/JP) 〒190-01 東京都西多摩郡日の出町大字平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, NO, SG, US, ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: CONSOLIDATED MATERIAL OF COATED PULVERIZED BODIES AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 被覆粉体固結物およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A consolidated material of coated pulverized bodies, capable of setting the orientation of the particles of the pulverized bodies in a desired manner, or setting these particles in position spaced from one another by such a predetermined distance that permits the object properties to be given to the consolidated material, during the formation of a molded product which is obtained by fixing together pulverized bodies having certain properties. Pulverized bodies having films of a uniform thickness of 0.01-20 μm on the surfaces thereof, or pulverized bodies having a plurality of layers of films of a uniform thickness of 0.01-5 μm per layer wherein the kinds of at least adjacent films are different are fixed together at the films thereof or by a bonding agent, the characteristics of the consolidated material residing in that pulverized bodies having films thereon are fixed together, a method of manufacturing consolidated materials of coated pulverized bodies being also disclosed.</p>		

(57) 要約

ある特性を有する粉体を相互に固着して成型体を形成する際に、粉体粒子相互の配列を所望の配列を持つようにできる、あるいは目的とする特性が出る所定の間隔を与える位置に配列することができる被覆粉体の固結物である。粉体の表面に、均一な0.01~20 μ mの厚みの被覆膜を有する粉体、あるいは1層当たり均一な0.01~5 μ mの厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、被覆膜で相互に固着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とし、その被覆粉体固結物の製造方法を示す。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニアビサウ	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー			TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	ID	インドネシア	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	モザンビーク	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	LC	セントルシア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国			PT	ポルトガル		
DE	ドイツ			RO	ルーマニア		
DK	デンマーク			RU	ロシア連邦		
EE	エストニア			SD	スーダン		

明 細 書

被覆粉体固結物およびその製造方法

技術分野

本発明は、基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体、あるいは同様な被覆膜を複数層有する粉体を固結してなる被覆粉体固結物およびその固結物を製造する方法に関し、磁気ヘッド、磁気記録材料などの磁気材料、電気部品、ガラス・セラミックス材料など、特に非線形材料の製品およびそれらの製造方法に関するものである。

背景技術

粉体の表面を他の物質の膜で被覆することにより、その粉体の性質を改善したり、その性質に多様性を与えることが知られ、従来そのための方法として種々の手段が提案されている。

粉体の中、金属粉体などは種々の用途がある関係で多く使用されているが、金属粉体又は金属酸化物粉体の表面に金属の被覆膜を形成する方法については、例えば特開平 3 - 271376 号公報に、金属コバルト、金属ニッケル、金属鉄などの金属、あるいはフェライト、酸化クロムなどの金属酸化物の粉体の表面に湿式で水溶性コバルト塩を還元して金属コバルトの被覆膜を形成する方法が提示されている。しかしながら、従来金属あるいは金属酸化物からなる粉体表面に、異種の金属酸化物を厚く均一にコーティングすることは工業的には不可能であった。

先に、本発明者は、金属粉体又は金属酸化物粉体を金属アルコキシド溶液中に分散し、該金属アルコキシドを加水分解するとにより、金属酸化物の被膜を形成する方法を発明し、特許出願した（特開平 6 - 228604 号公報）。

また、本発明者は、フェライトや酸化クロムなどの磁性体粉末の表面に金属酸化物の被覆膜を形成し、その上に金属コバルトや金属銀の被覆膜を形成して、十分に白色の磁性粉体を得ること、および金属銀や金属銅のような熱伝導性の良い金属基体粒子に金属酸化物膜を設けることにより熱伝導性の良い絶縁性粉体を得

る等、金属粉体又は金属酸化物粉体の表面に金属膜と金属酸化物膜を交互に複数層設けることにより、機能性の高い粉体を開発し特許出願した（特開平 7 - 9 0 3 1 0 号公報）。また、同様に金属又は金属化合物基体粒子の表面に金属酸化物の多層膜を形成させるが、金属酸化物膜を多層被覆した粉体を熱処理して、より緻密で安定した金属酸化物多層膜を有する粉体を製造することに関する特許を出願した（特願平 7 - 8 0 8 3 2 号）。

前記したように、本発明者は金属粉体又は金属化合物粉体（基体粒子）の表面に金属又は金属酸化物の被膜を形成して、核になる金属又は金属化合物基体粒子が備えている性質の他に別の性質を付与して機能性の高い金属又は金属化合物粉体を開発することに努めてきた。

しかしながら、さらに機能性の高い金属又は金属化合物粉体を安価に提供すること、および金属又は金属化合物粉体以外の材質の粉体、例えば有機性粉体等にも広く適用できる、有機性基体粒子等の上に金属膜や金属酸化物膜を複数層設けることができる技術を提供することが望まれる。

また、一方、磁気ヘッド、磁気記録材料などの磁気材料、バウンダリレイヤ型のコンデンサなどの電気部品、および高強靱ガラス材料、偏向フィルタなどのガラス・セラミックス材料など、特に非線形材料の製品は、粉体や薄板状物などを使用し、粉体を固結して成形する方法や薄板状物を積層して固結して成形する方法によって製造されているものが多い。

これらの製品を製造する方法においては、原料粉体に不純物を添加し、固結のための熱処理により原料粉体と（媒体など）固結材料との境界面に添加した不純物を析出させることにより固結材料に非線形特性を発現させるとか、その析出物を粉体相互の固結のための媒体とするなどが行われていた。このような例の一つとしては、金属導体からなる電極の間に、チタン酸バリウムのような高誘電体の粉末を固結して挿入する際に、高誘電体の粉末から絶縁性の不純物を析出させて絶縁性能を向上させ、コンデンサーとするバリスタ粒界コンデンサーなどが挙げられる。

また、ガラス材料や光学材料では、例えば $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスでは、成形に際し TiO_2 を添加して熔融ガラス中に分散し、この TiO_2

を核として結晶化させ、高強靱ガラス材料とすることができる。また、光学ガラス中に銀をコロイド状に分散させ、これを核にガラスを結晶化させ非線形光学材料とすることなどである。

薄板状物を積層して固結して成形する製品の例としては、例えばパーマロイ合金の薄板を積層し、接着剤で薄板を固結して記録や再生用の磁気ヘッドとする場合が挙げられる。この他、磁気材料にはオーディオやコンピュータ用テープのデジタルヘッドには、多結晶フェライトを絶縁物で固結したものが使用され、また高保磁力テープに対してはセンダスト合金が用いられている。

前記磁気材料などにおいて、磁気ヘッドや磁気コアを製造する場合に、磁気特性を向上させるため、最大のエネルギー積を得られるように定めた粒子径の磁性材料を固結するのに、粒子径を変えずに固結することは困難で、磁性材料の結晶の成長によって粒子径が大きくなることは避けられない。

また例えば、前記高強靱ガラス材料の製造に際して、粘度の高い熔融ガラスの中に添加物を添加して、均質に分散することは殆ど不可能である。

以上説明したように、例えば非線形の特性を発揮する製品のような、特徴のある高付加価値製品を製造するに際しては、核となる薄板、針状基体粒子を等間隔にかつ一定方向に配列し、その状態を保って固結する技術、さらには配列した粒子を、その粒子の間に介在する皮膜により接着する技術、あるいは高粘性の流体中に粒子を均一に混合・分散する技術など高度な技術が要求され、従来公知の技術のみでは製造が困難であることが多い。

本発明の目的は、このような問題を解決して、特徴のある高付加価値製品を安定にかつ安価に製造できる技術を提供することにある。

具体的には、例えば磁気ヘッドの磁気特性を向上させるために、最大のエネルギー積が得られるような粒子径の磁性を有する粒子を、結晶成長させることなく均一に固結する技術や、また例えば、BLコンデンサーの構成に似た大容量のコンデンサーを、導体を核粒子（基体粒子と示す）とし、その周りに一定厚みの高誘電体層を形成し、その上に導体層を形成する構成で、より一定した品質水準の大容量のコンデンサーを製造する技術などを提供することにある。

発明の開示

本発明者は、前記の課題は、前記の被覆膜を有する粉体の技術を用いることにより達成できるのではないかとこの点に着目して研究を進めることにより、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は下記的手段によりその課題を解決することができた。

(1) 基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体を、被覆膜で相互に固着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物。

(2) 前記基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体が、前記基体粒子がガラス、金属あるいは金属酸化物からなり、前記被覆膜が金属膜あるいは金属酸化物膜であることを特徴とする前記(1)に記載の被覆粉体固結物。

(3) 基体粒子の表面に、1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、最外層被覆膜で相互に接着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記複数層の被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物。

(4) 前記基体粒子の表面に、1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体が、基体粒子がガラス、金属あるいは金属酸化物からなり、前記被覆膜が金属膜あるいは金属酸化物膜であることを特徴とする前記(3)に記載の被覆粉体固結物。

(5) 前記基体粒子が磁性材料からなることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか1項に記載の被覆粉体固結物。

(6) 前記被覆膜の少なくとも1層が誘電材料からなることを特徴とする前記(5)に記載の被覆粉体固結物。

(7) 基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体、又は1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、被覆膜で相互に固着するこ

とにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物の製造方法。

(8) 基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体を、又は1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物の製造方法。

本発明の被覆粉体固結物の粉体の核となる基体粒子としては、その材質、粒径および形状は特に限定されず、材質としては有機性物質、無機性物質のいずれでも良く、粒径もその平均粒径で表して 6 mm 以下であれば特に限定されず、さらに形状も球形、楕円形その他星形で表されるような形のもの、あるいは場合によっては多孔性の粒子であっても良い。

本発明に好ましく使用される基体粒子としては、材質としては有機高分子化合物、シリコン樹脂、ガラス、金属、金属酸化物であることが好ましく、特にガラス、金属、金属酸化物であることが好ましい。粒径としてはその平均粒径で表して $100 \mu\text{m}$ 以下、さらに形状は球形あるいは楕円形のようなもので、表面が平滑面である方が均一な被覆膜が得易いので好ましい。

本発明においては、上記有機高分子化合物、シリコン樹脂、ガラス、金属、金属酸化物などの基体粒子の表面に被覆する方法としては、種々の手段があり、例えば、前記基体粒子を脱水したアルコール中に分散させ、充分攪拌しながら表面に形成しようとする被覆膜の金属酸化物に対応する金属のアルコキシドの溶液を加え、この均一混合物に徐々にアルコールと水の混合液を添加して加水分解して、被処理基体粒子表面で金属酸化物のゾルの層を形成させ、それをゲル化することにより製膜する手段が好ましく用いられる。単層被覆の場合は、被処理基体粒子表面に被覆されたアルコキシドゲルを乾燥することにより被覆粉体が得られる。その乾燥には真空乾燥の手段を用いることが好ましい。

また、複数層からなる被覆膜を有する被覆粉体を製造するには、金属アルコキシドを用いて得たゲル被覆された粉体を脱水したアルコール中に分散させ、充分攪拌しながら表面処理する金属のアルコキシドを加え、この均一混合物に徐々に

アルコールと水の混合液を添加することにより加水分解するという上記の操作を繰り返し、必要な層数の金属酸化物ゲル層を被覆して乾燥することにより被覆粉体が得られる。

金属鉄粉体、金属ニッケル粉体、金属アルミニウム粉体、ポリスチレン製ビーズ、ポリメタアクリルエステル製ビーズ、でんぷん製ビーズやアセチルセルロース製ビーズ等のような粉体は、強酸の水溶液中ではその濃度が希薄であっても表面が変質し、例えば失透する等の最終製品の品質に影響を受ける場合がある。このため、そのような物質を核とする粉体として使用する場合には、その表面に皮膜を被覆するために、前記硫酸チタン、塩化チタン、硫酸アルミニウム等のような金属塩を被覆用原料として粉末の表面を被覆することは好ましくない。

しかしながら、核になる基体粒子が表面が侵されるようなものであっても、先に耐薬品性の被覆膜を基体粒子の表面に形成しておいてやれば、その上には前記硫酸チタン、塩化チタン、硫酸アルミニウム等のような腐食性金属塩を原料として核物質の表面を被覆することが可能になり、表面被覆のための手段の範囲を拡大することができる。

本発明において核物質の表面に金属酸化物皮膜を析出させる一つの方法は、特開平 6-228604 号公報や特開平 7-90310 号公報に記載されている方法である。この方法によって基体粒子のまわりに金属水酸化物皮膜あるいは金属酸化物皮膜を析出させる場合には基体粒子の表面が変質する懸念なく表面に被覆膜を形成させることができる。この方法はゾルーゲル法と呼ばれ、微細で均一な組成の酸化物が形成されるが、この方法を粉体に適用することにより、均一で厚さの厚いかつ緻密な膜が得られる。金属アルコキシドとしては、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、チタン、ジルコニウム、タンタル、ケイ素等必要な金属酸化物に対応する金属のアルコキシドが選択される。

本発明において核物質（基体粒子）の表面に金属酸化物皮膜を析出させる別の方法としては、基体粒子の表面に金属水酸化物皮膜あるいは金属酸化物皮膜を析出させる方法であり、例えば硫酸チタン、硫酸アルミニウム等のような金属塩を原料とし、これら金属塩の水溶液中に核物質を浸漬し、苛性アルカリ、アンモニアまたは尿素等の水溶液を用いて系を中和し、生成する金属水酸化物あるいは金

属酸化物を基体粒子のまわりに析出させることにより行うことができる。この方法の場合、基体粒子の表面が、中和や加熱の方法によってその表面が変質する場合があるので注意を要する。

しかし、この方法により金属塩を原料として粒子の表面を被覆することが可能になるので、金属水酸化物被膜あるいは金属酸化物被膜を析出させる方法が簡単であり、またコストがかなり低いものとなり、製造手段も豊富になる。

前記金属塩としては、金属の酸性塩が挙げられる。

本発明において、金属塩として使用される金属は、鉄、ニッケル、クロム、チタン、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、ジルコニウム、ケイ素等の他カルシウム、マグネシウム、バリウム等が挙げられる。また、これら金属の塩としては、硫酸、硝酸、塩酸、修酸、炭酸やカルボン酸の塩が挙げられる。さらにまた、前記金属のキレート錯体も含まれる。本発明において使用される金属塩の種類は、その粉体の表面に付与しようとする性質や製造に際して適用する手段に応じてそれに適するものが選択される。

この他、粒体の表面に被覆膜を形成するには、従来の塗着法、沈着法、スパッタリング、真空蒸着法、電着法や陽極酸化法等多くの手段を使用することができる。特に本発明の前記方法によって被覆膜を付加した粒体を固結する方法としては、接着剤を粒体表面に塗着して成形し、加圧、熱処理して固結することができる。

被覆膜を付加した粒体を製品に成形するために使用する接着剤としては、ビニル系、ゴム系、縮合樹脂系などの有機高分子接着剤、ガラス系、セラミックス系などの無機高分子接着剤を使用することができる。また有機高分子接着剤は水あるいは有機溶剤の溶液として使用する溶液型有機高分子接着剤の他、エポキシ接着剤やフェノール・ホルムアルデヒド系接着剤のような縮合型有機高分子接着剤として使用することができる。またガラス系、セラミックス系などの無機高分子接着剤は接着剤を粒体とし、本発明の粒体と均一に混合して、HIPなどの熱処理を施し焼結物として成型することができる。

本発明において、前記本発明の多層膜被覆粉体の核になる基体粒子は、無機性物質からなる粉体の他、有機性物質からなる粉体も使用できる。前記本発明の無

機性物質からなる基体粒子を構成する無機性物質としては鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等の金属、鉄・ニッケルや鉄・コバルト合金等の金属合金、鉄・ニッケル合金窒化物や鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物、また金属酸化物としては例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の他カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物あるいはこれらの複合酸化物、粘土類、ガラス類等が挙げられる。

特に、基体粒子を構成する物質として、鉄、ニッケルなどの金属、鉄・ニッケルや鉄・コバルト合金等の金属合金として、磁性体を用い、或いは金属酸化物として酸化鉄や酸化クロムなどの磁性体を用いることが好ましい。

また、前記物質としてバリウムフェライトや $Mn-Zn$ フェライト、 $Ni-Zn$ フェライト、 $Cu-Zn$ フェライト、パーマロイ、センダスト、パーメンジュール、アルバーム、 $Sm-Co$ 鉄系合金磁性体およびその窒化物、 $Nd-B$ 系合金磁性体などの種々の電氣的性質を有するものを用いる場合には、それらから得た固結物としてその物質に基づく特性を持ったものが得られる。

前記物質としてガラスやセラミックスを用いた場合には、その粉体の特性を有効に生かした固結物が得られる。

本発明においては、また前記本発明の有機性物質からなる基体粒子を使用できる。本発明の有機性物質からなる基体粒子を構成する有機性物質としては、天然および合成の高分子化合物が挙げられる。合成の高分子化合物としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルエステル、ポリメタアクリルエステル、これらを構成するモノマーと他のモノマーとの共重合物が挙げられる。また、天然高分子化合物としては、でんぷん、アガロース、セルロース、ゼラチンなどが挙げられる。その他、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の半合成の高分子化合物も使用できる。前記有機高分子化合物の基体粒子は不均一な形状の粉体でも良いが、懸濁重合法やシード重合法を用いて形成される、あるいは溶液分散法等で形成される球形の粉体であることが好ましい。

本発明の前記方法により、基体粒子の表面に金属水酸化物皮膜、金属酸化物皮膜、高誘電体皮膜、接着剤皮膜などを所定の膜厚に付着させることによって粉体に所定の特性を賦与し、単層被覆膜を有する粉体あるいは複合被覆膜を有する粉

体を粒子の上に存在する被覆膜自体により固着して一体に成型し、あるいは前記単層被覆膜を有する粉体あるいは複合被覆膜を有する粉体を等間隔にかつ一定方向に配列し、その状態を保って、以下に述べる操作を施し、樹脂など前記接着剤を使用して固結成型物とするか、あるいはH I Pなどの加圧熱処理を施し焼結物として成型することにより、被覆膜を有する粉体に新たな効果を賦与することができる。

特に、多成分系の固結成型物であり、被覆膜が特徴ある特性を有し、かつ被覆膜の品質を一定のものに制御することができ、被覆膜を有する粉体を等間隔にかつ一定方向に配列し、その状態を保って固結成型物とすることができることで、本発明は優れた効果が得られる。

以下に具体的な実施の形態を列記して本発明をさらに説明する。

(1) 被覆膜の厚さを制御して、かつ粒子を等間隔に配列することによって高付加価値製品を得る例。

基体粒子の粒径が $0.3\mu\text{m}$ のMn-Znフェライトを核となる基体粒子とし、その表面に $0.01\mu\text{m}$ の膜厚みのシリカ層を被覆膜として設け、このシリカ被覆膜を絶縁膜とし、このシリカ被覆膜を有するMn-Znフェライト粉体を例えば成型型に充填することによって、一定方向に配列し、その状態を保って、エポキシ接着剤により固結して、高周波での渦電流損失の極めて少ない記録・再生用磁気ヘッドを製造することができる。

(2) 導体基体粒子と導体被覆膜の間に、高誘電体性介在膜を厚さが厳密に一定にされた膜として本発明の複合粒子を形成し、該複合粒子を外側導体被覆膜を相互に導通状態にして電位を一定できるようにして絶縁体被覆剤で成型し、固結して、大容量のコンデンサー(BLコンデンサー)を製造することができる。

(3) 硫化カドミウム(CdS)などの半導体、金や銀などの導電体の基体粒子の表面にホウ珪酸ガラスを被覆して被覆膜を形成し、この被覆粒体を焼結・固結して光学異方性のあるガラスを製造することができる。

(4) 粒子に被覆する膜が、有機高分子からなる膜であっても本発明の技術をもちいて、高付加価値の固結成型製品を製造することは可能である。

発明を実施するための最良の形態

本発明をさらに具体的に理解できるように、前記粒子コンデンサーを固結・成型して大容量のコンデンサーを製造する方法などを実施例として説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。

実施例 1 (B L コンデンサー)

平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ のチタン酸バリウム粒子 $100\ \text{g}$ に対し、あらかじめ用意したエタノール $2000\ \text{g}$ と亜鉛エトキシド $80\ \text{g}$ の混合溶液中に分散させた後、あらかじめ用意したエタノール $400\ \text{g}$ と脱イオン水 $80\ \text{g}$ を 1 時間かけて滴下し、酸化亜鉛を析出させて酸化亜鉛被覆膜を形成させた。得られた酸化亜鉛膜の膜厚は $0.2\ \mu\text{m}$ であった。酸化亜鉛被覆膜を形成させたチタン酸バリウム粉体を液から分離し、乾燥させた。

この粉体を H I P 法により空気中で 1200°C で 3 時間焼結させて焼結体を得た。

この焼結体の蓄電容量を測定したところ、 $E_{1\text{kHz}}$ は $11,000$ であった。

比較例 1 (B L コンデンサー)

実施例と同様のチタン酸バリウム粒子 (平均粒径が $5\ \mu\text{m}$) $100\ \text{g}$ をそのまま H I P 法により空気中で 1200°C で 3 時間焼結させて焼結体を得た。

この焼結体の蓄電容量を測定したところ、 $E_{1\text{kHz}}$ は $1,800$ であった。

この比較例 1 に対して、実施例 1 のようにチタン酸バリウム粒子を電気抵抗の高い酸化物膜を形成しておくことにより、粒子の粒界を隔離して焼結すると、比誘電率を高めることができる。

実施例 2 (高誘電率コンデンサー)

・第 1 層チタン酸バリウム層

あらかじめ用意したエタノール $2000\ \text{g}$ とバリウムイソプロポキシド $86\ \text{g}$ 及びチタンエトキシド $70\ \text{g}$ の混合溶液に、平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ の粒状金属銀粒子 $100\ \text{g}$ を投入し、この溶液を 55°C で保持しながら脱イオン水 $140\ \text{g}$ とエタノール $400\ \text{g}$ の混合溶液を 1 時間かけて滴下し、滴下後 6 時間反応させた。

反応後、窒素ガス雰囲気中で 650°C で 3 時間熱処理し、チタン酸バリウムコート銀粉体 B₁ を得た。

・第2層銀層

前記で得られたチタン酸バリウムコート銀粉体B₁ 100 gに対し、あらかじめ用意した銀液1200 ml中に分散し、攪拌しながらあらかじめ用意した還元液1200 mlを投入し、1時間金属銀を還元析出させ、銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体B₂を得た。

なお、前記で使用した銀液は、硝酸銀3.5 gを脱イオン水60 gに溶解した後、アンモニア水(29%)を4 g加え、これに水60 gに対し水酸化ナトリウムを溶解した水溶液を添加後、再度アンモニア水(29%)を5 g加え十分に攪拌した液である。

また、還元液は、水1リットルにブドウ糖と酒石酸を溶解し、この溶液を煮沸し、冷却してからエタノール79.3 gを添加した溶液である。

・第3層チタン酸バリウム層

前記で得られた銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体B₂ 100 gを、あらかじめ用意したエタノール2000 gとバリウムイソプロポキシド86 g及びチタンエトキシド70 gの混合溶液に投入し、この溶液を55℃で保持しながら、脱イオン水140 gとエタノール400 gの混合溶液を1時間かけて滴下し、滴下後6時間反応させた。

反応後、窒素ガス雰囲気中で650℃で3時間熱処理し、銀チタン酸バリウムコート銀コート粉体B₃を得た。

・第4層銀層

前記で得られた銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体B₃ 100 gを、あらかじめ用意した銀液1200 ml中に分散し、攪拌しながらあらかじめ用意した還元液1200 mlを投入し、1時間金属銀を還元析出させ、銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体B₄を得た。

・第5層チタン酸バリウム層

前記で得られた銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体B₄ 100 gを、あらかじめ用意したエタノール2000 gとバリウムイソプロポキシド86 g及びチタンエトキシド70 gの混合溶液に投入し、この溶液を55℃で保持しながら、脱イオン水140 gとエタノール400 gの混合溶液を1時間かけて滴下し、滴下

後 6 時間反応させた。

反応後、窒素ガス雰囲気中で 650℃で 3 時間熱処理し、銀チタン酸バリウムコート銀コート粉体 B₅ を得た。

(特性試験)

前記した各被覆膜形成段階における粉体の別による特性の違いについてそれらの性質を試験した。

チタン酸バリウムコート銀粉体 B₁、銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体 B₃ 及び銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体 B₅ のそれぞれの粉体を HIP 法を用い、空气中で 1200℃で 3 時間焼結させて焼結体を得た。

得られた夫々の焼結体の蓄電容量 E_{1kHz} は、第 1 表に示すとおりである。

第 1 表のように基体粒子粒子として導電体である銀を用い、誘電体としてチタン酸バリウムを用いた場合には、蓄電容量は銀の膜数が多いほど大きくなった。

第 1 表 膜被覆粉体焼結の膜数と比誘電率との関係

被覆膜 の種類	被覆膜の層構成	蓄電容量 E _{1kHz}
B ₁	銀粉にチタン酸バリウム膜 1 層	1.100
B ₃	銀粉にチタン酸バリウム膜 2 層、銀膜 1 層	5.600
B ₅	銀粉にチタン酸バリウム膜 3 層、銀膜 2 層	17.100

実施例 3 (高靱性材料)

金属チタン基体粒子 (平均粒径 3 μm) 100 g をイソプロパノールに分散し、アルミニウムイソプロポキシド 50 g を添加した後、アンモニア水 20 g と水 3

0 g の混合溶液をさらに添加し 5 時間反応させた。反応後、十分な量のエタノールで洗浄後、固液分離した後、真空乾燥機で 8 時間 90 °C で乾燥しアルミナ被覆チタン粉体 3 A を得た。

得られたアルミナ被覆チタン粉体 3 A に同様の組成の液で再度被覆、乾燥し、さらに乾燥粉体を回転式チューブ炉中で窒素ガス雰囲気中で、650 °C、2 時間熱処理してアルミナ被覆チタン粉体 3 B を得た。得られた粉体の平均粒径は 5 μ m であった。

ジルコニア基体粒子（平均粒径 3 μ m）100 g をイソプロパノールに分散し、アルミニウムイソプロポキシド 55 g を添加した後、アンモニア水 20 g と水 35 g の混合溶液をさらに添加し 5 時間反応させた。反応後、十分な量のエタノールで洗浄後、固液分離した後、真空乾燥機で 8 時間 90 °C で乾燥しアルミナ被覆ジルコニア基体粒子 3 C を得た。

得られたアルミナ被覆ジルコニア粉体 3 C に同様の組成の液で再度被覆、乾燥し、さらに乾燥粉体を回転式チューブ炉中で窒素ガス雰囲気中で、650 °C、2 時間熱処理してアルミナ被覆ジルコニア粉体 3 D を得た。得られた粉体の平均粒径は 5 μ m であった。

得られた粉体 3 B、粉体 3 D とアルミナ粉体（平均粒径 5 μ m）の 3 種の粉体をパイレンダーで混合し均一化した。均一化した粉体を HIP 法で 1350 °C、8 時間焼結して焼結体を得た。得られた焼結体の破壊靱性値は 9.9 ($\text{MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$) であった。

比較例 2

上記実施例 3 で用いたアルミナ基体粒子（平均粒径 5 μ m）を HIP 法で 1350 °C、8 時間焼結して焼結体を得た。得られた焼結体の破壊靱性値は 4.4 ($\text{MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$) であり、前記混合粉を焼結した場合に比べ半分以下に減少した。

以上のように、多成分が均一に配置された焼結体とすることにより、破壊靱性強度を上げることができる。

産業上の利用可能性

本発明により、基体粒子の表面に一定の厚みの機能性の被覆層を付着させることによって粉体に所定の特性を賦与し、単層被覆膜を有する粉体あるいは複合被覆膜を有する粉体として粒子の間に介在する皮膜により接着して成型し、あるいは前記単層被覆膜を有する粉体あるいは複合被覆膜を有する粉体を等間隔にかつ一定方向に配列し、その状態を保って固結・成型することによって、所定の機能を有する高付加価値の製品を安定的に製造することが可能になる。

特に、基体粒子として磁性体のものを用いた場合には、磁気ヘッド、コア等が得られ、容量の大きなかつ特性の優れたコンデンサーが得られ、また基体粒子としてガラスからなるものを用いるときには、被覆膜に特定の屈折率を有し、特定の膜厚を有する材料を用いることにより特定の角度に偏光を与える偏光フィルターなどを得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体を、被覆膜で相互に固着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物。
2. 前記基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体が、前記基体粒子がガラス、金属あるいは金属酸化物からなり、前記被覆膜が金属膜あるいは金属酸化物膜であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の被覆粉体固結物。
3. 基体粒子の表面に、1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、最外層被覆膜で相互に接着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記複数層の被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物。
4. 前記基体粒子の表面に、1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体が、前記基体粒子がガラス、金属あるいは金属酸化物からなり、前記被覆膜が金属膜あるいは金属酸化物膜であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の被覆粉体固結物。
5. 前記基体粒子が磁性材料からなることを特徴とする請求の範囲第1～4項のいずれか1項記載の被覆粉体固結物。
6. 前記被覆膜の少なくとも1層が誘電材料からなることを特徴とする請求の範囲第5項記載の被覆粉体固結物。
7. 基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体、又は1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、被覆膜で相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物の製造方法。
8. 基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体

を、又は1層当たり均一な0.01～5 μm の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ B22F3/02, 3/10, C04B35/64, H01F1/22, H01G4/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ B22F1/02, 3/02, 3/10, C03C23/00, C04B35/64, H01F1/22, H01G4/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 63-286537, A (Nisshin Steel Co., Ltd.), November 24, 1988 (24. 11. 88), Claims (Family: none)	1-2, 7 3-6, 8
X Y	JP, 4-21739, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), January 24, 1992 (24. 01. 92), Claims; page 3, lower left column, line 15 to lower right column, line 5; page 5, lower right column, lines 11 to 20 (Family: none)	1-2, 5-7 3-4, 8
X Y	JP, 4-202645, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), July 23, 1992 (23. 07. 92), Claims; page 3, lower left column, lines 3 to 15 (Family: none)	1-2, 5-7 3-4, 8
X Y	JP, 3-205364, A (Mitsubishi Electric Industrial Co., Ltd.), September 6, 1991 (06. 09. 91), Claims (Family: none)	1, 7 2-6, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 December 1, 1997 (01. 12. 97)

 Date of mailing of the international search report
 December 9, 1997 (09. 12. 97)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office
 Facsimile No.

 Authorized officer
 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02895

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 48-15123, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), May 12, 1973 (12. 05. 73), Claims; page 1, column 2, lines 22 to 30 & FR, 2101800, A5 & GB, 1363494, A & DE, 213544, B2	1-2, 7 3-6, 8
X Y	JP, 5-504122, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), July 1, 1993 (01. 07. 93), Claims; page 8, Example 1 & WO, 9113041, A1 & US, 5011804, A & AU, 7246491, A1	1-2, 7 3-6, 8
X Y	JP, 6-306405, A (K.K. E.R.D.), November 1, 1994 (01. 11. 94), Claims (Family: none)	1-2, 5, 8 3-4, 6-7
Y	JP, 6-283369, A (Saiekkusu K.K.), October 7, 1994 (07. 10. 94), Claims & EP, 618599, A2 & US, 5429790, A	6, 8
Y	JP, 6-228604, A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), August 16, 1994 (16. 08. 94), Claims & EP, 609897, A3	1 - 8
Y	JP, 7-90310, A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), April 4, 1995 (04. 04. 95), Claims & EP, 609897, A3	1 - 8
A	JP, 47-34572, B (Riken Piston Ring Co., Ltd.), August 31, 1972 (31. 08. 72), Claims (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B22F 3/02, 3/10, C04B 35/64
H01F 1/22, H01G 4/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B22F 1/02, 3/02, 3/10, C03C 23/00,
C04B 35/64, H01F 1/22, H01G 4/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1997年
日本国登録実用新案公報 1994-1997年
日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 63-286537, A (日新製鋼株式会社), 24. 11月. 1988 (24. 11. 88), 特許請求の範囲欄 (ファミリーなし)	1-2, 7 3-6, 8
X Y	J P, 4-21739, A (松下電器産業株式会社), 24. 1月. 1992 (24. 01. 92), 特許請求の範囲欄, 第3頁下左欄第15行-下右欄第5行, 第5頁下右欄第11- 20行 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4, 8
X Y	J P, 4-202645, A (松下電器産業株式会社), 23. 7月. 1992 (23. 07. 92), 特許請求の範囲欄, 第3頁下左欄第3-15行 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 12. 97

国際調査報告の発送日

09. 12. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

北村 明弘

印

4 K

8019

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 3-205364, A (三菱重工業株式会社), 6. 9月. 1991 (06. 09. 91), 特許請求の範囲欄 (ファミリーなし)	1, 7 2-6, 8
X Y	J P, 48-15123, A (呉羽化学工業株式会社), 12. 5月. 1973 (12. 05. 73), 特許請求の範囲欄, 第1頁第2欄第22-30行 &FR, 2101800, A5&GB, 1363494, A&DE, 213544, B2	1-2, 7 3-6, 8
X Y	J P, 5-504122, A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カン パニー), 1. 7月. 1993 (01. 07. 93), 特許請求の範囲欄, 第8頁実施例1 &WO, 9113041, A1&US, 5011804, A&AU, 7246491 , A1	1-2, 7 3-6, 8
X Y	J P, 6-306405, A (株式会社イーアールデイ), 1. 11月. 1994 (01. 11. 94), 特許請求の範囲欄 (ファミリーなし)	1-2, 5, 8 3-4, 6-7
Y	J P, 6-283369, A (サイエツクス株式会社), 7. 10月. 1994 (07. 10. 94), 特許請求の範囲欄 &EP, 618599, A2&US, 5429790, A	6, 8
Y	J P, 6-228604, A (日鉄鉱業株式会社), 16. 8月. 1994 (16. 08. 94), 特許請求の範囲欄 &EP, 609897, A3	1-8
Y	J P, 7-90310, A (日鉄鉱業株式会社), 4. 4月. 1995 (04. 04. 95), 特許請求の範囲欄 &EP, 609897, A3	1-8
A	J P, 47-34572, B (理研ピストンリング株式会社), 31. 8月. 1972 (31. 08. 72), 特許請求の範囲欄 (ファミリーなし)	3

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P-27088	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP97/02895	国際出願日 (日.月.年) 20.08.97	優先日 (日.月.年) 29.08.96
出願人(氏名又は名称) 日鉄鉱業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

2. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願と共に提出されたもの

☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの

☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない

☐ この国際調査機関が書換えたもの

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ B22F 3/02, 3/10, C04B 35/64
H01F 1/22, H01G 4/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ B22F 1/02, 3/02, 3/10, C03C 23/00,
C04B 35/64, H01F 1/22, H01G 4/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1997年
日本国登録実用新案公報 1994-1997年
日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 63-286537, A (日新製鋼株式会社), 24. 11月. 1988 (24. 11. 88), 特許請求の範囲欄 (ファミリーなし)	1-2, 7 3-6, 8
X Y	JP, 4-21739, A (松下電器産業株式会社), 24. 1月. 1992 (24. 01. 92), 特許請求の範囲欄, 第3頁下左欄第15行-下右欄第5行, 第5頁下右欄第11- 20行 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4, 8
X Y	JP, 4-202645, A (松下電器産業株式会社), 23. 7月. 1992 (23. 07. 92), 特許請求の範囲欄, 第3頁下左欄第3-15行 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願、

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 12. 97

国際調査報告の発送日

09. 12. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

北村 明弘

4K

8019

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 3-205364, A (三菱重工業株式会社), 6. 9月. 1991 (06. 09. 91), 特許請求の範囲欄 (ファミリーなし)	1, 7 2-6, 8
X Y	J P, 48-15123, A (呉羽化学工業株式会社), 12. 5月. 1973 (12. 05. 73), 特許請求の範囲欄, 第1頁第2欄第22-30行 &FR, 2101800, A5&GB, 1363494, A&DE, 213544, B2	1-2, 7 3-6, 8
X Y	J P, 5-504122, A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カ ンパニー), 1. 7月. 1993 (01. 07. 93), 特許請求の範囲欄, 第8頁実施例1 &WO, 9113041, A1&US, 5011804, A&AU, 7246491 , A1	1-2, 7 3-6, 8
X Y	J P, 6-306405, A (株式会社イーアールデイ), 1. 11月. 1994 (01. 11. 94), 特許請求の範囲欄 (ファミリーなし)	1-2, 5, 8 3-4, 6-7
Y	J P, 6-283369, A (サイエツクス株式会社), 7. 10月. 1994 (07. 10. 94), 特許請求の範囲欄 &EP, 618599, A2&US, 5429790, A	6, 8
Y	J P, 6-228604, A (日鉄鉱業株式会社), 16. 8月. 1994 (16. 08. 94), 特許請求の範囲欄 &EP, 609897, A3	1-8
Y	J P, 7-90310, A (日鉄鉱業株式会社), 4. 4月. 1995 (04. 04. 95), 特許請求の範囲欄 &EP, 609897, A3	1-8
A	J P, 47-34572, B (理研ピストンリング株式会社), 31. 8月. 1972 (31. 08. 72), 特許請求の範囲欄 (ファミリーなし)	3

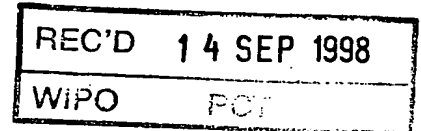
THIS PAGE BLANK (USPTO)

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 P-27088	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 97/02895	国際出願日 (日.月.年) 20.08.97	優先日 (日.月.年) 29.08.96
国際特許分類(IPC) Int. Cl. ⁸ B22F 3/02, 3/10, C04B 35/64 H01F 1/22, H01G 4/08		
出願人(氏名又は名称) 日鉄鉱業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u> </u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 25.02.98	国際予備審査報告を作成した日 26.08.98	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 北村 明弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 8019

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1994年1月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とする)

☒ 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____ ページ、	出願時のもの
<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____ ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____ ページ、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____ ページ、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____ 項、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____ 項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____ 項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____ 項、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____ 項、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

<input type="checkbox"/> 図面	第 _____ ページ/図、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____ ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____ ページ/図、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____ ページ/図、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____ ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____ 項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____ ページ/図

3. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

4. 追加の意見(必要ならば)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	3-4, 6	有
	請求の範囲	1-2, 5, 7-8	無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-8	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-8	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明

(1) 文献

- JP, 63-286537, A (日新製鋼株式会社), 24. 11月. 1988 (24. 11. 88), 特許請求の範囲欄(ファミリーなし)
- JP, 4-21739, A (松下電器産業株式会社), 24. 1月. 1992 (24. 01. 92), 特許請求の範囲欄, 第3頁下左欄第15行-下右欄第5行, 第5頁下右欄第11-20行(ファミリーなし)
- JP, 4-202645, A (松下電器産業株式会社), 23. 7月. 1992 (23. 07. 92), 特許請求の範囲欄, 第3頁下左欄第3-15行(ファミリーなし)
- JP, 3-205364, A (三菱重工業株式会社), 6. 9月. 1991 (06. 09. 91), 特許請求の範囲欄(ファミリーなし)
- JP, 48-15123, B1 (呉羽化学工業株式会社), 12. 5月. 1973 (12. 05. 73), 特許請求の範囲欄, 第1頁第2欄第22-30行 &FR, 2101800, A5&GB, 1363494, A&DE, 213544, B2
- JP, 5-504122, A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー), 1. 7月. 1993 (01. 07. 93), 特許請求の範囲欄, 第8頁実施例1 &WO, 9113041, A1&US, 5011804, A &AU, 7246491, A1
- JP, 6-306405, A (株式会社イーアールディ), 1. 11月. 1994 (01. 11. 94), 特許請求の範囲欄(ファミリーなし)
- JP, 6-283369, A (サイエックス株式会社), 7. 10月. 1994 (07. 10. 94), 特許請求の範囲欄&EP, 618599, A2&US, 5429790, A
- JP, 6-228604, A (日鉄鉱業株式会社), 16. 8月. 1994 (16. 08. 94), 特許請求の範囲欄 &EP, 609897, A3
- JP, 7-90310, A (日鉄鉱業株式会社), 4. 4月. 1995 (04. 04. 95), 特許請求の範囲欄 &EP, 609897, A3
- JP, 47-34572, B (理研ピストンリング株式会社), 31. 8月. 1972 (31. 08. 72), 特許請求の範囲欄(ファミリーなし)

(2) 請求の範囲について

(a) 請求の範囲1-2

請求項1記載の発明である、基体粒子の表面に薄い被覆層を有する粉体を、被覆膜相互で固着することにより、あるいは、接着剤により相互に固着することにより、粉体相互を固結させたものは、文献1-7に記載されている。

請求項2記載の構成は、文献1-3、5-7に記載されている。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

(b) 請求の範囲 3-4

文献 1-7 に記載された被覆粉体固形物に、文献 9-11 に記載された複数層有する粉体を適用して、請求項 3、4 記載の発明を構成することは、当業者にとって容易である。

(c) 請求の範囲 5

基体粒子が磁性材料からなるものは、文献 2、3、7 に記載されている。

(d) 請求の範囲 6

被覆層が誘電体材料からなるものは、文献 8 に記載されている。

(e) 請求の範囲 7

被覆層を有する粉体を、被覆層で相互に固着することにより粉体を相互に固着する製造方法は、文献 1-6 に記載されている。

文献 1-6 に記載された製造方法に、文献 9-11 に記載された複数層有する粉体を適用して、請求項 7 記載の発明を構成することは、当業者にとって容易である。

(f) 請求の範囲 8

被覆層を有する粉体を、接着剤で相互に固着することにより粉体を相互に固着する製造方法は、文献 7 に記載されている。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

8
77
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

1773
09/254005
1729

Applicant's or agent's file reference P-27088		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP97/02895	International filing date (day/month/year) 20 August 1997 (20.08.1997)	Priority date (day/month/year) 29 August 1996 (29.08.1996)	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B22F 3/02, 3/10, C04B 35/64, H01F 1/22, H01G 4/08			
Applicant NITTETSU MINING CO., LTD.			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
JAN 20 2000
TC 1700 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 25 February 1998 (25.02.1998)	Date of completion of this report 26 August 1998 (26.08.1998)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/02895

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages _____, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/02895

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	3-4,6	YES
	Claims	1-2,5,7-8	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-8	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

(1) Documents

- JP, 63-286537, A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 24 November, 1988 (24.11.88), claims (Family: none)
- JP, 4-21739, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 January, 1992 (24.01.92), claims; page 3, lower left column, line 15 to lower right column, line 5; page 5, lower right column, lines 11-20 (Family: none)
- JP, 4-202645, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 July, 1992 (23.07.92), claims; page 3, lower left column, lines 3-15 (Family: none)
- JP, 3-205364, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 6 September, 1991 (06.09.91), claims (Family: none)
- JP, 48-15123, B1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 12 May, 1973 (12.05.73), claims; page 1, column 2, lines 22-30; & FR, 2101800, A5 & GB, 1363494, A & DE, 213544, B2
- JP, 5-504122, A (E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 1 July, 1993 (01.07.93), claims; page 8, working example 1; & WO, 9113041, A1 & US, 5011804, A & AU, 7246491, A1
- JP, 6-306405, A (K.K. E.R.D.), 1 November, 1994 (01.11.94), claims (Family: none)
- JP, 6-283369, A (Saiekkusu K.K.), 7 October, 1994 (07.10.94), claims; & EP, 618599, A2 & US, 5429790, A
- JP, 6-228604, A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 16 August, 1994 (16.08.94), claims; & EP, 609897, A3
- JP, 7-90310, A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 4 April 1995 (04.04.95), claims; & EP, 609897, A3
- JP, 47-34572, B (Riken Piston Ring Co., Ltd.), 31 August, 1972 (31.08.72), claims (Family: none)

(2) Concerning the claims

(a) Claims 1-2

The invention disclosed in claim 1 consists of a consolidated material of pulverized bodies that is made by fixing together pulverized bodies that have thin coating layers on the surfaces of their base particles either by using the coating films between the pulverized bodies or else by using a bonding agent. This invention is disclosed in documents 1-7.

The constituent features of claim 2 are disclosed in documents 1-3 and 5-7.

(b) Claims 3-4

It is considered that it would be easy for a person skilled in the art to apply the multi-layer pulverized bodies disclosed in documents 9-11 to the solid materials made of coated pulverized bodies disclosed in documents 1-7 in order to make the invention disclosed in claims 3 and 4.

(c) Claim 5

Pulverized bodies in which the base particles are made of a magnetic material are disclosed in documents 2, 3 and 7.

(d) Claim 6

Pulverized bodies in which the coating layer is made of a dielectric material are disclosed in document 8.

(e) Claim 7

Manufacturing methods in which pulverized bodies that have coating layers are fixed together by fixing together the coating layers are disclosed in documents 1-6.

It is considered that it would be easy for a person skilled in the art to apply the multi-layer pulverized bodies disclosed in documents 9-11 to the manufacturing methods disclosed in documents 1-6 in order to make the invention disclosed in claim 7.

(f) Claim 8

A manufacturing method in which pulverized bodies that have coating layers are fixed together using a bonding agent is disclosed in document 7.

THIS PAGE BLANK (USPTO)